

明 細 書

非水電解質二次電池用負極材料、その製造方法、負極および電池
技術分野

- [0001] 本発明は二次電池用電極に関するものであり、更に詳しくは急速な電池活物質のドーブ・脱ドーブが可能で、充放電サイクル特性に優れる、非水電解質二次電池用の負極材料に関するものである。

背景技術

- [0002] 高エネルギー密度の二次電池として、炭素材を負極として用いる非水電解質系リチウム二次電池が提案されている(例えば、下記特許文献1〜4参照)。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものであり、この電池を充電すると、例えば LiCoO_2 等のカルコゲン化合物からなる正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドーブされる。そして、リチウムをドーブした炭素はリチウム電極として作用し、放電に伴ってリチウムは負極炭素の層間から脱ドーブされ正極中へ戻る。
- [0003] これら非水電解質系リチウム二次電池において、高エネルギー密度化を進めるには、正極物質の単位重量あたり脱ドーブ・ドーブされるリチウム量および負極物質の単位重量あたりドーブ・脱ドーブされるリチウム量を増加させ、さらに二次電池内に多くの正・負極材料を入れることが必要となる。このような観点で、特に負極材料としては、体積当たりのドーブ・脱ドーブ容量の高いことから黒鉛質材料が使用されてきた。
- [0004] 近年、非水電解質系リチウム二次電池は小型携帯機器用の電源用途ばかりでなく、ハイブリッド電気自動車(以後「HEV」と記す)用電源としての使用が期待されている。HEVでは車の動力源として電池のほかに内燃エンジンを搭載しているため、多量のエネルギーは不要であるが、車を駆動する、或いは車両の動力性能を充分賄うだけの高出力が要求される。さらに、低燃費を進めるには車両の制動エネルギーを効率良く回収することが不可欠であり、そのためには高入力特性も要求される。
- [0005] 一方、小型携帯機器用電源としての非水電解質系二次電池の寿命は、数年であったが、HEV用途では数百セルを直列に接続した電源システムと成るため、途中交換

が困難であり、車両の寿命と同等以上、つまり10年以上の寿命と信頼性が要求される。

- [0006] 非水電解質系リチウム二次電池の出力特性の向上させる方法として、電極の厚み及び活物質の粒子径を制御することが提案されている(下記特許文献5)。すなわち、電極を薄くすることにより反応面積を大きくすることができ、電極の厚み方向での反応電位分布差を小さくすることができる。これにより、電極の表面側の層と集電体側の層との分極を小さくすることができ、大電流放電時の性能低下が低減されるため高出力が得られる。しかし、未だその出力は十分とは言えず、更なる高出力が求められている。また、電極を薄くすると正極および負極分の集電板やセパレーターなどを通常より多く使用することになり、電池のエネルギー密度が低下するという問題点があり、これらの改善も期待されている。
- [0007] 負極材料の信頼性に関して言えば、黒鉛質材料や乱層構造を有する易黒鉛化性炭素材は、リチウムのドーブ・脱ドーブ反応時に結晶子が膨張・収縮を繰り返すため、HEV用途の非水電解質二次電池用負極材料としては信頼性が乏しい。一方、難黒鉛化性炭素は、リチウムのドーブ・脱ドーブ反応による粒子の膨張収縮が小さく高いサイクル耐久性を有するため、HEV用非水電解質系リチウム二次電池用負極材料として有望視されている。しかし、難黒鉛化性炭素の構造は、炭素前駆体の構造やその後の熱処理条件により多様に変化し、良好な充放電特性を得るには構造制御が重要である。これまで良好な充放電能力を有する難黒鉛化性炭素粒子は、炭素前駆体またはそれを焼成したのち粉碎することにより得られたものであり、電極の活物質を薄層化するために不可欠な粒子の小粒子径化には多くの粉碎エネルギーが必要になるばかりでなく、粒子を小粒子径化すると微粉が増加し電池の信頼性の低下をもたらすという問題がある。さらに、小粒子径化のための粉碎と微粒子の除去を進めると粉碎収率が極めて低くなるという問題が発生する。
- [0008] 高エネルギー密度でデンドライトによる短絡が起こりにくく、信頼性の高い非水電解質二次電池として球状の形状を有する難黒鉛化性炭素を負極活物質として使用することが提案されている(下記特許文献6)。球状炭素を負極活物質として用いることにより、塗布等により活物質が均一に分布した負極を得ることが可能になり、デンドラ

イトによる内部短絡が起りにくく、より理論電気容量に近い負極を与えることが意図されている。しかしながら、その球状難黒鉛化炭素の製法は、ほとんど開示されておらず、嵩比重が0.6〜0.9と記載されていることから見ると、真密度は1.7〜2.5程度と推測され、これは、むしろ易黒鉛化製炭素から黒鉛の領域と解される。また、その放電容量も最大で320mAh/gと黒鉛質材料の理論容量を超えるものではなく、充分に大きいとは言えない。

[0009] 他方、球状の炭素材を得るためには、球状の合成樹脂を炭素化することも容易に考えられるところではあるが、実際には容易ではない。合成樹脂としては、熱により重縮合が進行する熱硬化性樹脂と、ラジカル重合により得られるビニル樹脂がある。熱硬化性樹脂は、一般に比較的良好な炭化収率を示すが、縮合初期段階で粘稠な縮合物であるため、取り扱いが困難であり、球状化するには更に多くの工程が必要となる。フェノール樹脂を原料とした球状難黒鉛化炭素が下記特許文献7に開示されているが、具体的にその原料となる球状フェノール樹脂の製法は開示されていない。また得られた球状難黒鉛化炭素の放電容量は185mAh/gとかなり低いものである。他方、ビニル樹脂は、ラジカル懸濁重合により球状の重合物として得られるが、炭素化処理時に解重合や熱分解を起して殆ど炭素化物を残さないものが殆どである。また、このように、合成樹脂を炭素化して得られるのは一般に難黒鉛化製炭素であるが、難黒鉛化性炭素を空气中に放置すると酸化され不可逆容量が増加する傾向がある。これを回避するためには、難黒鉛化性炭素やこれを負極活物質層に使用した電極を非酸化性ガス雰囲気中で保存する必要があり製造工程上大きな問題となっている。

特許文献1:特開昭57-208079号公報

特許文献2:特許文献2:特開昭62-90863号公報

特許文献3:特許文献3:特開昭62-122066号公報

特許文献4:特許文献4:特開平2-66856号公報

特許文献5:特許文献5:特開平11-185821号公報

特許文献6:特許文献6:特開平6-150927号公報

特許文献7:特許文献7:特開平6-20680号公報

[0010] 発明の開示

上記のような従来材料の問題点に鑑み、本発明は高い出力特性と高い耐久性を有し且つ高い放電容量を有する非水電解質二次電池用負極材料、その製造方法およびその負極材料からなる電極ならびに非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

[0011] 本発明者らは上記問題に鑑み、HEV電源として良好な特性を有する非水電解質二次電池のための負極材料を製造するための方法を研究している過程で、形状、粒子径および構造の制御された合成樹脂、特にビニル樹脂に対し適切な酸化処理を施した後、適切な炭素化方法を施すことにより得られた球状の炭素材が高い出力特性、高い充放電能力、高い信頼性を有する非水電解質二次電池用負極材料となることを見出し、本発明に想到した。

[0012] 本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、このような知見に基づくものであり、より詳しくは、真球度0.8以上の球状の炭素材からなり、X線回折法により求められる(002)平均層面間隔 d_{002} が0.365〜0.400nm、c軸方向の結晶子径 $Lc_{(002)}$ が1.0〜3.0nm、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)が0.1以下、平均粒子径 Dv_{50} (μm)が1〜20 μm であることを特徴とする。

[0013] 本発明は、さらに上記負極材料の製造方法、上記負極材料をバインダーとともに成形してなる非水電解質二次電池用電極、更には該電極を負極として含む非水電解質二次電池を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、球状の難黒鉛化性炭素である。球形の度合いは真球度(特に後述で規定する方法により求められる円形度C)により表され、1に近いほど真球に近い。本発明の負極材料の真球度は、0.8以上、好ましくは0.90以上、さらに好ましくは0.95以上である。

[0015] 本発明で用いる難黒鉛化性炭素の構造は、X線回折法により求められる(002)平均層面間隔 d_{002} が0.365nm以上0.400nm以下、c軸方向の結晶子径 $Lc_{(002)}$ が1.0〜3.0nmで特徴付けられるものである。小さな平均層面間隔は、乱層構造を有した易黒鉛化性炭素やそれを高温で処理した黒鉛質材料で特徴的な結晶構造であ

る。乱層構造を有する炭素材や黒鉛質材料は、リチウムのドーブ・脱ドーブ反応時に結晶の膨張収縮を伴うため耐久性に問題があり好ましくない。大きすぎる平均層面間隔は炭素化度が不十分であることを示しており、リチウムのドーブ容量から脱ドーブ容量を差し引いた不可逆容量が増加するため好ましくない。平均層面間隔 d_{002} は0.365nm以上0.400nm以下が好ましく、更に好ましくは0.370nm以上0.390nm以下である。炭素材の結晶構造において易黒鉛化性炭素と難黒鉛化性炭素を平均層面間隔だけで区別することは困難である。易黒鉛化性炭素であっても熱処理温度が1000℃以下の条件で炭素化されたものでは面間隔が0.350nmよりも大きな値を示すことがあり、難黒鉛化性炭素でも2000℃以上の温度で処理された場合、面間隔が0.365nm以下の値を示すことがある。難黒鉛化性炭素で面間隔が小さい場合、閉塞した細孔が多く形成されリチウムをドーブ・脱ドーブできる量(充放電容量)が急激に減少するため好ましくない。そのような観点からも平均層面間隔 d_{002} は0.365nm以上0.400nm以下が好ましく、更に好ましくは0.370nm以上0.390nm以下である。

[0016] 難黒鉛化性炭素の構造を特徴づけるものに、平均層面間隔以外にc軸方向の結晶子径の大きさ L_c がある。難黒鉛化性炭素では熱処理温度が高くなるに従い結晶子径 $L_c(002)$ も増加する傾向にあるが、易黒鉛化性炭素のそれと異なり3000℃で熱処理しても $L_c(002)$ が10nmを超えることはない。結晶子径 $L_c(002)$ が3nmを超えると、平均層面間隔が小さい場合と同様に閉塞孔が増加しドーブ・脱ドーブ容量が低下するため好ましくない。また、結晶子径 L_c が1.0nm未満では炭素骨格の形成が不十分であるので好ましくない。さらに、002回折線強度が著しく弱くなり正確な測定が困難となるという問題点もある。従って、好ましい結晶子径 $L_c(002)$ は1.0nm以上3.0nm以下、更に好ましくは1.0nm以上2.5nm以下、特に好ましくは1.0nm以上2nm以下である。

[0017] 元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)は、炭素材の炭素化度を表す良い指標となる。炭素化度が低いと官能基が多く存在しリチウムとの反応により不可逆容量が増加するため好ましくない。好ましい水素原子と炭素原子の原子比(H/C)は0.1以下、さらに好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.02以下で

ある。

- [0018] 出力特性を向上させるには電極の活物質層を薄くすることが重要であり、そのためには平均粒子径を小さくすることが重要である。しかし、平均粒子径が小さ過ぎると微粉が増加し安全性が低下するので好ましくない。また、粒子が小さ過ぎると電極にするために必要なバインダー量が多くなり、電極の抵抗が増加するため好ましくない。一方、平均粒子径が大きくなると粒子内でのリチウムの拡散自由行程が増加するため急速な充放電が困難となるので好ましくない。好ましい平均粒子径 $D_{v_{50}}$ （すなわち累積容積が50%となる粒子径）は、1〜20 μm 、さらに好ましくは4〜15 μm 、特に好ましくは4〜10 μm である。
- [0019] 出力特性を向上させるには電極の活物質層を薄くすることが重要であり、そのためには最大粒子径を小さくすることが重要である。好ましい最大粒子径は50 μm 以下、更に好ましくは40 μm 以下である。最大粒子径を小さくすると平均粒子径が小さくなる。換言すれば、本発明の負極材料は、上記平均粒子径に加えて均一な粒子径分布を有することが好ましい。これにより均一で薄い活物質層が形成可能になる。より具体的には、本発明の負極材料の好ましい粒子径の均一度は、重量平均粒子径 D_4 （ $= \Sigma (nD^4) / \Sigma (nD^3)$ ）と長さ平均粒子径 D_1 （ $= \Sigma nD / \Sigma n$ ）の比で定まる粒子径分布係数 D_4 / D_1 が3.0以下、好ましくは2.0以下、特に好ましくは1.5以下であることで代表される。
- [0020] 電解液との分解を抑制するため比表面積を小さくすることが好ましい。しかしながら、平均粒子径と比表面積は反比例関係にあり、平均粒子径を小さくすると比表面積が増加する傾向にある。本発明では、体積あたりの比表面積を最も小さくすることが出来る球形とし且つ炭素前駆体である合成樹脂の構造の最適化および表面構造の制御を行うことにより、粉碎により得られる負極材料と比べ小さな粒子径であっても比表面積を格段に小さくすることが可能となった。比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ と平均粒子径 $D_{v_{50}}$ の積は上記の観点から小さいほど好ましい。一方、比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ と平均粒子径 $D_{v_{50}}$ の積が小さ過ぎるとリチウムのドーブ・脱ドーブ反応が困難となるので好ましくない。比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ と平均粒子径 $D_{v_{50}} (\mu\text{m})$ の積は、3以上40以下が好ましく、3以上30以下がさらに好ましい。

- [0021] 比較的小さな比表面積の負極炭素材を与えるために0.5〜5重量%程度の窒素元素を含有させることも好ましい。過剰な窒素の含有は、リチウムとの反応が増加するので好ましくない。
- [0022] 本発明の負極炭素材は、表面が珪素化合物で被覆された構造あるいは炭素化の進んだ組織とすることにより、空気中での表面酸化による不可逆容量の増加を抑制することができ好ましい。珪素化合物の好ましい被覆量は、空気等の酸化性ガス雰囲気中で球状炭素材を燃焼させた後、残留する酸化珪素量(の炭素材に対する割合)として0.1重量%以上10重量%以下である。さらに好ましくは0.5重量%以上5重量%以下である。一方、炭素化の進んだ構造とするには炭素化温度を高くすることが好ましい。負極炭素材の空気中での表面酸化性は示差熱分析による空気中での発熱ピーク温度が良い指標となる。発熱ピーク温度が高いほど空気中での表面酸化が起こりにくいいため好ましいが、発熱ピーク温度が高すぎると脱ドープ容量が低下するので好ましくない。発熱ピーク温度は、600〜700℃が好ましく、更に好ましくは610〜690℃、特に好ましくは620〜680℃である。
- [0023] 嵩比重は炭素材の形状と粒子径分布および炭素の微細組織により変化するため、本発明の負極炭素材の特徴を表すのにより有効である。嵩比重が小さすぎると電極活物質層の電極密度が低下し電池の体積当たりのエネルギー密度が低下するため好ましくない。一方、嵩比重が高くなりすぎると空隙が減少し電解液中のリチウムイオンの移動度が減少し、急速な放電が困難に成るので好ましくない。高い嵩比重が粒子の形状ではなく粒子の真密度の増加による場合、リチウムのドープ・脱ドープ時に粒子結晶子の膨張収縮を伴い繰り返し特性が低下するため好ましくない。好ましい嵩比重は0.40以上0.60未満である。さらに好ましくは、0.50以上0.58以下である。
- [0024] 本発明の球状の炭素材粒子は、球状の合成樹脂を酸化性ガス雰囲気下150℃以上から400℃以下の温度で酸化処理することにより熱に対して不融の球状炭素前駆体としたのち、非酸化性ガス雰囲気中で炭素化することにより得ることができる。非酸化性ガス雰囲気中での熱処理温度が低いと、得られる負極材料の不可逆容量が増加し、また酸化性雰囲気中で放置した時に経時的に不可逆容量が増加するため好まし

くない。一方、熱処理温度が高すぎると脱ドープ容量が低下するため好ましくない。好ましい熱処理温度は1050℃～1500℃、さらに好ましくは1100℃～1500℃、特に好ましくは1200℃～1400℃である。

- [0025] 本発明で好ましく用いられる球状の合成樹脂としては、フェノール樹脂やフラン樹脂などの熱硬化性樹脂を使用することができるが、球状化した熱可塑性樹脂、中でもラジカル重合によるビニル樹脂、に不融化処理を施した炭素前駆体がとくに好ましい。熱可塑性樹脂の球状化は、例えば溶融樹脂の気体または熱水中への分散によって可能であるが、水性分散媒体中での懸濁重合が好ましく用いられる。
- [0026] 本発明で特に好ましく用いられる球状のビニル樹脂は、例えば以下のようにして得られる。すなわち、ラジカル重合性のビニルモノマー及び重合開始剤を混合したモノマー混合物を分散安定剤を含有する水性分散媒体中に添加し、攪拌混合により懸濁してモノマー混合物を微細な液滴としたのち、ついで昇温することによりラジカル重合を進めて真球状のビニル樹脂を得ることができる。
- [0027] ビニルモノマーとしては、酸化により炭素前駆体を与えるビニル樹脂を形成可能な任意のビニルモノマーが用いられるが、炭化収率の増大する架橋ビニル樹脂を与えるために、架橋剤を含むビニルモノマー混合物が好ましく用いられる。また、得られる球状ビニル樹脂からの炭素化収率が高く且つ得られる球状炭素の電池性能が好ましいという観点から、原料モノマー混合物としては、その10～80重量％がスチレン系モノマー、10～90重量％がアクリロニトリル系モノマーであり、且つスチレン系モノマーの15重量％以上の架橋剤を含むモノマー混合物を用いることが特に好ましい。
- [0028] スチレン系モノマーとしては、スチレンに加えて、そのビニル基水素やフェニル基水素が置換されたスチレン誘導体、あるいはフェニル基の代わりに複素環式あるいは多環式化合物がビニル基に結合した化合物などが挙げられる。より具体的には、 α -あるいは β -メチルスチレン、 α -あるいは β -エチルスチレン、メキシスチレン、フェニルスチレン、あるいはクロロスチレンなど、あるいは o 、 m あるいは p -メチルスチレン、エチルスチレン、メチルシリルスチレン、ヒドロキシスチレン、シアノスチレン、ニトロスチレン、アミノスチレン、カルボキシスチレン、あるいはスルホキシスチレン、スチレンスルホン酸ソーダなど、あるいはビニルピリジン、ビニルチオフェン、ビニルピロリドン、ビ

ニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルビフェニル等が代表的なものとして含まれる。

[0029] またアクリロニトリル系モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。なかでも価格的にアクリロニトリルが好ましい。

[0030] モノマー混合物中に、スチレン系モノマーが10〜80重量%含まれることが好ましく、特に20〜70重量%含まれることが好ましい。スチレン系モノマーが10重量%未満であると、比較的水溶性のアクリロニトリル系モノマーが多くなり、懸濁重合に際して球状性の良いモノマー液滴の形成が困難になり易い。スチレン系モノマーが80重量%を超えると、アクリロニトリル系モノマーおよび架橋剤の量が必然的に小さくなるため、好ましくない。

[0031] 他方、モノマー混合物中にアクリロニトリル系モノマーは、10〜90重量% (混合物中の架橋剤量の最小量を考慮すると88.5重量%以下)、より好ましくは20〜80重量%、特に30〜70重量%含まれることが好ましい。アクリロニトリル系モノマーは形成されるビニル樹脂の炭化収率を向上し、更に得られる球状炭素材の比表面積を低下させ非水電解質二次電池の負極材料として用いる際の電解液の炭素表面での分解反応を抑制するために有効に作用する。アクリロニトリル系モノマーが10重量%未満では、上述の効果が乏しく、また90重量%を超えると、得られる球状ビニル樹脂の球状性が低下するため好ましくない。

[0032] モノマー混合物には、スチレン系モノマーの15重量%以上、特に20重量%以上、の割合 (且つ上記スチレン系モノマーおよびアクリロニトリル系モノマーが、モノマー混合物中でのそれぞれの下限量である10重量%を下回ることのない様な割合で) の架橋剤が含まれることが好ましい。架橋剤がスチレン系モノマーの15重量%未満では、球状ビニル樹脂の酸化処理 (不溶化処理) 中に、球状ビニル樹脂が分解溶解するため、酸化処理を行うことが困難となり好ましくない。

[0033] 架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルピリジン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメチレート、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルスルホン; グリコールまたはグリセロールの、ペンタエリトリールの、グリコールのモノまたはジチオ

誘導体の、およびレゾルシノールのポリビニルまたはポリアリルエーテル類;ジビニルケトン、ジビニルスルフィド、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルスクシネート、ジアリルカルボネート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルアジベート、ジアリルセバケート、トリアリルトリカルバリレート、トリアリルアコニテート、トリアリルシトレート、トリアリルホスフェート、N、N'-メチレンジアクリルアミド、1, 2-ジ(α -メチルメチレンスルホンアミド)エチレン、トリビニルベンゼン、トリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセンおよびトリビニルシクロヘキサンから成る群より選択されてよい。特に好ましい架橋剤の例に含まれるものはポリビニル芳香族炭化水素(例えば、ジビニルベンゼン)、グリコールトリメタクリレート(例えば、エチレングリコールジメタクリレート)、およびポリビニル炭化水素(例えば、トリビニルシクロヘキサン)である。その熱分解特性の故に、最も好ましいものはジビニルベンゼンである。

- [0034] 重合開始剤としては、特に限定されず、この分野で一般に使用されているものを使用することができるが、重合性単量体に可溶性である油溶性重合開始剤が好ましい。重合開始剤としては、例えば、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、及びアゾ化合物が挙げられる。より具体的には、例えば、メチルエチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化ジアルキル;イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドなどの過酸化ジアシル;*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどのパーオキシエステル;ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピル-オキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート;2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキ

シ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物;などが挙げられる。

- [0035] 懸濁重合に用いる分散安定剤は特に限定されないが、安定剤としてシリカ(コロイダルシリカ)を使用し、真球状の合成樹脂表面にシリカを保持した状態で炭素化することにより、炭素表面に安定な皮膜を形成し、炭素材の放置時に生じる表面酸化を抑制することができるため、安定剤としてシリカを使用することが好ましい。分散安定剤を含有する分散液は、通常脱イオン交換水を用いて、分散安定剤の他に必要に応じて補助安定剤を加えて調整される。分散安定剤としてコロイダルシリカを使用する場合、酸性環境下で重合を行うことが好ましい。コロイダルシリカを使用した場合の補助安定剤として縮合生成物を使用することが好ましく、縮合生成物としてはジエタノールアミンおよび脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物および脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物が好ましく、特にジエタノールアミンアジピン酸とイタコン酸の縮合生成物がより好ましい。
- [0036] 分散安定剤としてメチルセルロースも使用することができる。メチルセルロースを安定剤として使用した場合には、コロイダルシリカを使用した場合のように炭素表面に安定な皮膜は形成されないが、炭素表面の皮膜がないため負極炭素材への活物質の出入りが容易となり出力特性の点で好ましい。
- [0037] また、補助安定剤として更に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム等の無機塩が添加されると、より均一な粒子形状を有する樹脂が得られる。
- [0038] 懸濁重合により得られる球状の合成樹脂の粒子径は、液滴の大きさにより制御することができる。本発明の負極材料の好ましい平均粒子径1〜20 μm を与えるために、好ましい合成樹脂の粒子径は5〜30 μm 、更に好ましくは5〜20 μm である。
- [0039] かくして得られた球状の合成樹脂を酸化(不融化)処理により架橋構造を発達させることにより球状の炭素前駆体とすることができる。酸化処理は、150℃から400℃までの温度で行なうことが好ましい。酸化剤としては、 O_2 、 O_3 、 SO_3 、 NO_2 、これらを空気、窒素等で希釈した混合ガス、または空気等の酸化性気体、又は硫酸、硝酸、過酸化水素水等の酸化性液体を用いることができる。

- [0040] 球状の炭素前駆体を非酸化性ガス雰囲気中で1000℃以上1500℃以下で熱処理することにより本発明の非水電解質二次電池用負極材料として好適な球状の炭素材を製造することができる。熱処理温度は好ましくは1050℃以上1500℃以下、さらに好ましくは1100℃以上1500℃以下、特に好ましくは1200℃以上1400℃以下である。
- [0041] 上述のようにして得られた本発明の球状炭素材は、そのまま、または例えばその1～10重量%のアセチレンブラックや、ファーネスブラック等の導電性カーボンブラック等からなる導電助剤とともに用いられ、更に結合剤(バインダー)を添加し適当な溶媒を適量添加、混練し、電極合剤ペーストとした後、例えば、円形あるいは矩形の金属板等からなる導電性の集電材に塗布・乾燥後、加圧成形することにより、厚さが10～200 μm の層を形成するなどの方法により、電極製造に用いられる。結合剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、およびSBR等、電解液と反応しないものであれば特に限定されない。ポリフッ化ビニリデンの場合、N-メチルピロリドン(NMP)などの極性溶媒が好ましく用いられるが、SBRなどの水性エマルジョンを用いることもできる。結合剤の好ましい添加量は、本発明の球状炭素材100重量部に対して、0.5～10重量部である。結合剤の添加量が多すぎると、得られる電極の電気抵抗が大きくなり電池の内部抵抗が大きくなり電池特性を低下させるので好ましくない。また、結合剤の添加量が少なすぎると、球状炭素材粒子相互および集電材との結合が不十分となり好ましくない。本発明の球状炭素材は、その良好なドープ特性を利用して、非水電解質型二次電池の負極、特にリチウム二次電池の負極活物質として、リチウムドープ用負極の構成に用いることが好ましい。さらに活物質の目付けは少ないほど大きな出力が得られるので好ましい。好ましくは60g/m²以下、更に好ましくは50g/m²以下である。
- [0042] 本発明の球状炭素材を用いて、非水電解質二次電池の負極を形成した場合、正極材料、セパレータ、電解液など電池を構成する他の材料としては特に制限されることなく、非水溶媒二次電池として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。
- [0043] 例えば、正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等の複合金属

カルコゲン化合物が好ましく、適当なバインダーと電極に導電性を付与するための炭素材料とともに成形して、導電性の集電材上に層形成することにより正極が形成される。

[0044] これら正極および負極との組み合わせで用いられる非水溶媒型電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1, 3-ジオキソラン等の有機溶媒の一種または二種以上を組合わせて用いることができる。また電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が用いられる。二次電池は、一般に上記のようにして形成した正極層と負極層とを必要に応じて不織布、その他の多孔質材料等からなる透液性セパレータを介して、対向させ電解液中に浸漬することにより形成される。

[0045] セパレータの代わりに電解液を含浸させたポリマーゲルからなる固体電解質を用いることもできる。

実施例

[0046] 以下、実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づく。

[0047] (1) 粒径分布の測定:

試料約0.1gに対し分散剤(カチオン系界面活性剤「SNディスパーサント7347-C」(サンノプロ社製))を3滴加え、試料に分散剤を馴染ませる。つぎに、純水30mlを加え、超音波洗浄機で約2分間分散させたのち、粒径分布測定器(島津製作所製「SALD-3000J」)で、粒径0.5-3000 μm の範囲の粒径分布を求めた。

[0048] (2) 平均粒径 Dv_{50} (μm):

上記(1)で求めた粒径分布から、累積容積が50%となる粒径をもって平均粒径 Dv_{50} (μm)とした。

[0049] (3) 粒径分布係数 D_4/D_1 :

上記(1)で求めた粒径分布から重量平均粒径 $D_4 (= \sum (nD^4) / \sum (nD^3))$ と長さ

平均径 $D_1 (= \sum nD / \sum n)$ (ここで D は個々の粒子径、 n は該当粒子数)との比 D_4 / D_1 により求めた。

[0050] (4) 真球度:

炭素材粒子をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨後、光学顕微鏡で観察し、平均粒子径 $D_{v50} \pm 50\%$ の粒径を有する粒子で且つ他の粒子との重なりおよび接触の無い粒子30個について高機能画像解析システム(旭エンジニアリング製「IP-500PC」)により粒子の平面画像解析を行い、下式による円形度 C の平均値をもって真球度とした:

[数1]

$$C = 4 \cdot \pi \cdot S / l^2$$

ここで、 l : 周囲長、 S : 面積である。

[0051] (5) かさ比重:

かさ比重の測定をJIS K-6721:1977に準じて測定した。具体的には、かさ比重測定器(蔵持科学機器製作所製)のダンパーの付いたロートに十分にかき混ぜた試料の約120mlを入れたのち、ダンパーを引き抜き、試料を受け器(100 \pm 0.5ml)に落とす。受け器から盛り上がった試料をガラス棒ですり落とした後、試料の入った容器の重さを0.1gまで正確に測り、次式によりかさ比重を小数点以下2桁まで求める。測定を3回繰り返し、その平均値を取る:

[数2]

$$\text{かさ比重} = \frac{\text{試料の入った受け器の重さ(g)} - \text{受け器の重さ(g)}}{\text{受け器の内容積(ml)}}$$

[0052] (6) 炭素材の平均層面間隔 d_{002} :

炭素材粉末を試料ホルダーに充填し、グラファイトモノクロメーターにより単色化したCuK α 線を線源としX線回折図形を得る。回折図形のピーク位置は重心法(回折線の重心位置を求め、これに対応する 2θ 値でピークの位置をもとめる方法)により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の(111)面の回折ピークを用いて補正する。CuK α 線の波長を0.15418nmとし、Braggの公式により d_{002} を計算する。また、002回折線の積分法により求められた半値幅からシリコン粉末の(111)回折線の半値幅を

差し引いた値 β よりScherrerの式によりc軸方向の結晶子の厚み $L_c(002)$ を計算した:

[数3]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Braggの式})$$

$$L_{c(002)} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{Scherrerの式})$$

[0053] (7)水素／炭素(H／C)の原子比の測定:

CHNアナライザーによる元素分析により得られる試料中の水素及び炭素の重量割合から、水素／炭素の原子数の比として求めた。

[0054] (8)比表面積:

BETの式から誘導された近似式 $v_m = 1 / (v(1-x))$ を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による1点法(相対圧力 $x=0.3$)により v_m を求め、次式により試料の比表面積を計算した:比表面積 $=4.35 \times v_m \text{ (m}^2/\text{g)}$

ここに、 v_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量(cm^3/g)、 v は実測される吸着量(cm^3/g)、 x は相対圧力である。

[0055] 具体的には、MICROMERITICS社製「Flow Sorb II2300」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素質物質への窒素の吸着量を測定した。

[0056] 粒子径約5〜50 μm に粉碎した炭素材料を試料管に充填し、窒素ガスを30モル%濃度で含有するヘリウムガスを流しながら、試料管を -196°C に冷却し、炭素材に窒素を吸着させる。つぎに試験管を室温に戻す。このとき試料から脱離してくる窒素量を熱伝導度型検出器で測定し、吸着ガス量 v とした。

[0057] (9)示差熱分析による発熱ピーク温度測定:

炭素試料粉末を白金製パンに2.0mg秤量し、示差熱分析装置((株)島津製作所製「DTG-50」)に設置し、100ミリリットル/分の流量で乾燥空気(露点 -50°C 以下)を流し、 200°C で1時間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、炭素質材料の酸化による発熱曲線を測定し、最大発熱量を示した温度を発熱ピーク温度とした。

[0058] 実施例および比較例を記す。成分量比を表わす「%」は、特に断らない限り重量%とする。

- [0059] (実施例1) 水5176kg中にコロイダルシリカ32g(固形分20重量%のシリカ分散液として160g)、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物(酸化=75mgKOH/g)3.96g(50重量%で7.92g)、亜硝酸ナトリウム0.99gを順番に加えた水系分散媒体を調製し、これがpH3.5程度になるよう塩酸を添加し調整し、さらにホモジナイザーにて8000rpmで10分間分散処理を行った。一方、アクリロニトリル(AN)890g、スチレン(St)823g、ジビニルベンゼン(DVB)266g、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル10.69gからなるモノマー混合物を調製した。(便宜的にSt/DVB=76%/24%の混合物Aを、混合物A/AN=54%/45%で混合して得たモノマー混合物に相当する。)このモノマー混合物と水系分散媒体をホモジナイザーにより3200rpmで2分間攪拌混合し、モノマー混合物の微小液滴を造粒した。この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を攪拌機付重合缶(10L)に仕込み、温浴を使用し55℃で1時間反応させたのち、シランカップリング剤1.7gを42.8gの酸性水(pH3.5)に希釈したものを投入し、さらに30分経過後1%希塩酸27g投入し、さらに55℃で20時間反応させた。得られた重合生成物を水相からろ過後、乾燥し、ジェットミルで解砕し、平均粒子径(Dv_{50})17 μ mの真球状のビニル樹脂を得た。
- [0060] 得られた真球状のビニル樹脂を分散板付石英製の縦型環状炉に60g仕込み、下部より上部に向けて空気を流すことにより流動層を形成させ、280℃で1時間酸化処理を行うことにより、球状の炭素前駆体を得た。この炭素前駆体中の酸素元素の含有率を元素分析により求めた結果15重量%であった。得られた球状の炭素前駆体を窒素中600℃で1時間熱処理することにより球状の予備焼成炭素とした後、これを横型管状炉にて窒素雰囲気下1200℃まで昇温し、1時間保持して本焼成を行った後、冷却し、平均粒子径10 μ mの球状の炭素材を得た。
- [0061] 上記で得られた炭素材の概要を、以下の実施例および比較例で得られた炭素材の概要と共にまとめて後記表1に示す。
- [0062] (実施例2) 本焼成温度を、1200℃で1時間から、1300℃で1時間に変更する以外は、実施例1と同様にして球状の炭素材を得た。
- [0063] (実施例3) 球状の合成樹脂の酸化温度を280℃で1時間から260℃で1時間に

変更し、球状の炭素前駆体の酸素含有率を15重量%から10重量%とする以外は、実施例2と同様にして球状の炭素材を得た。

[0064] (実施例4) モノマー混合物の組成をAN 1800g、St 77g、DVB 103g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.69g(混合物A:St/DVB=43%/57%、モノマー混合物:混合物A/AN=9%/91%)とした以外は、実施例2と同様にして球状の炭素材を得た。

[0065] (実施例5) モノマー混合物の組成をAN 1380g、St 403g、DVB 177g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.69g(混合物A:St/DVB=70%/30%、モノマー混合物:混合物A/AN=30%/70%)とした以外は、実施例2と同様にして球状の炭素材を得た。

[0066] (実施例6) モノマー混合物の組成をAN 590g、St 977g、DVB 413g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.69g(混合物A:St/DVB=70%/30%、モノマー混合物:混合物A/AN=70%/30%)とし、本焼成温度を、1300℃で1時間から1350℃で1時間に変更した以外は、実施例2と同様にして球状の炭素材を得た。

[0067] (実施例7) モノマー混合物の組成をSt 1194g、DVB 781g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10.69g(混合物A:St/DVB=59%/40%、モノマー混合物:混合物A/AN=100%/0%)とした以外は、実施例2と同様にして球状の炭素材を得た。

[0068] (実施例8) シランカップリング剤1.7gを42.8gの酸性水(pH3.5)に希釈したものを投入し、さらに30分経過後1%希塩酸27g投入する工程を省略することにより、得られた生成物からコロイドダルシリカをろ過時に除去し、これを乾燥、さらにジェットミルで解砕し、平均粒子径17 μ mの真球状のビニル樹脂を得た以外、実施例2と同様にして球状の炭素材を得た。

[0069] (実施例9) 本焼成温度条件を、1300℃で1時間から1350℃で1時間と変更する以外は、実施例8と同様にして、真球状の炭素質材料を製造した。

[0070] (実施例10) 水3750kg中にメチルセルローズ水溶液1525g(1.44wt%)、亜硝酸ナトリウム0.99gの水性分散媒体を調製した。一方、AN 675g、St 375g、DV

B 440g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10. 69gからなるモノマー混合物を調製した。このモノマー混合物に水性分散媒体をホモジナイザーにより3000rpmで20分間攪拌混合し、モノマー混合物の微小液滴を造粒した。この重合性混合物の微小液滴を含有する水性分散媒体を攪拌機付重合缶(10L)に仕込み、温浴を使用し55℃で20時間重合した。得られた重合生成物を水相からろ過後、乾燥し、ジェットミルで解砕し、平均粒子径38 μ mの真球状の合成樹脂を得た。

[0071] 得られた真球状の合成樹脂について、本焼成条件を1200℃で1時間から1350℃で1時間と変更する以外は実施例1と同様の処理を行い、真球状の炭素質材料を製造した。

[0072] (比較例1) 実施例1で得られた真球状の合成樹脂に対し、酸化処理を行わず予備焼成を行ったところ、樹脂が熔融発泡し目的の球状の炭素材が得られなかった。

[0073] (比較例2) 本焼成条件を、1200℃で1時間から900℃で1時間に変更する以外は、実施例1と同様にして球状の炭素材を得た。

[0074] (比較例3) モノマー混合物の組成をSt 1750g、DVB 200g、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル10. 69g(混合物A:St/DVB=89%/10%、モノマー混合物:混合物A/AN=100%/0%)とし、実施例1と同様の方法で真球状のビニル樹脂を得た。これを実施例1と同様の方法で酸化処理を行ったが、昇温中に合成樹脂が熔融し、球状の炭素前駆体を得ることができなかった。

[0075] (比較例4) 軟化点210℃、キノリン不溶分1重量%、H/C原子比0. 63の石油系ピッチ68kgと、ナフタレン32kgとを、攪拌翼のついた内容積300リットルの耐圧容器に仕込み、190℃で熔融混合を行った後、80-90℃に冷却して押し出し、径約500 μ mの紐状成形体を得た。次いで、この紐状成形体を直径と長さの比が約1. 5になるように破碎し、得られた破碎物を93℃に加熱した0. 53重量%のポリビニルアルコール(ケン化度88%)を溶解した水溶液中に投入し、攪拌分散し、冷却して球状ピッチ成形体スラリーを得た。大部分の水をろ過により除いた後、球状ピッチ成形体の約6倍量の重量のn-ヘキサンでピッチ成形体中のナフタレンを抽出除去した。この様にして得た多孔性球状ピッチを、流動床を用いて、加熱空気を通じながら、260℃まで昇温し、260℃に1時間保持して酸化し、熱に対して不融性の多孔性球状酸化ピ

ッチを得た。得られた酸化ピッチは酸素含有量が17重量%であった。次に酸化ピッチを窒素ガス雰囲気中(常圧)で600℃まで昇温し、600℃で1時間保持して仮焼成し、揮発分2%以下の炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体を粉砕し、平均粒径10 μ mの粉末状炭素前駆体とした。次に粉末状炭素前駆体を焼成炉に仕込み、窒素気流中、焼成炉の温度が1200℃に到達したら、1200℃で1時間保持して本焼成を行った後、冷却し、粉末状の炭素材を製造した。

- [0076] (比較例5) 比較例4と同様の方法で調製した多孔性球状ピッチを流動床により、加熱空気を通じながら、160℃まで昇温し、160℃に1時間保持して酸化し、多孔性球状酸化ピッチを得た。得られた酸化ピッチは酸素含有量が2重量%であった。次に酸化ピッチを窒素ガス雰囲気中(常圧)で600℃まで昇温し、600℃で1時間保持して晶質化し、揮発分2%以下の炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体を粉砕し、平均粒径12 μ mの粉末状炭素前駆体とした。次に粉末状炭素前駆体を焼成炉に仕込み、窒素気流中、焼成炉の温度が1200℃に到達したら、1200℃で1時間保持して本焼成を行った後、冷却し、平均粒子径10 μ mの粉末状の炭素材を製造した。
- [0077] (比較例6) ニードルコークスを粉砕し、平均粒径12 μ mの粉末状炭素前駆体とした。次に粉末状炭素前駆体を焼成炉に仕込み、窒素気流中、焼成炉の温度が1200℃に到達したら、1200℃で1時間保持して本焼成を行った後、冷却し、平均粒子径10 μ mの粉末状の炭素材を製造した。
- [0078] (比較例7) 平均粒子径17 μ mの真球状のフェノール樹脂(マリリン:群栄化学製)を窒素ガス雰囲気中(常圧)で600℃まで昇温し、600℃で1時間保持して仮焼成し、揮発分2%以下の球状の炭素前駆体を得た。次に球状の炭素前駆体を焼成炉に仕込み、窒素気流中、焼成炉の温度が1200℃に到達したら、1200℃で1時間保持して本焼成を行った後、冷却し、真球状の炭素材を製造した。
- [0079] (比較例8) 本焼成条件を1200℃で1時間から1000℃で1時間と変更する以外は比較例7と同様の処理を行い、真球状の炭素質材料を製造した。
- [0080] (比較例9) 本焼成条件を1300℃で1時間から1080℃で1時間と変更する以外は比較例8と同様の処理を行い、真球状の炭素質材料を製造した。
- [0081] (活物質のドーブ脱ドーブ試験)

上記、実施例および比較例で得た炭素材を用いて、以下(a)～(f)のようにして電極形成を行い、且つ電極性能および保存特性の評価を行った。

[0082] (a) 電極作製

上記炭素材90重量部、ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業製「KF # 1100」)10重量部にNMPを加えてペースト状にし、銅箔上に均一に塗布した。乾燥した後、銅箔より剥離させ直径15mmの円板状に打ち抜いた。なお、電極中の炭素材料の量は約20mgになるように調整した。

[0083] (b) 試験電池の作製

本発明の炭素材は非水電解質二次電池の負極を構成するのに適しているが、電池活物質の放電容量(脱ドープ量)および不可逆容量(非脱ドープ量)を、対極の性能のバラツキに影響されることなく精度良く評価するために、特性の安定したリチウム金属を対極として、上記で得られた電極を用いてリチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。

[0084] すなわち、上記各実施例または比較例の炭素材を用いて得られた直径15mmの円盤膜状電極を、2016サイズ(すなわち直径20mm、厚さ1.6mm)のコイン型電池用缶の内蓋にスポット溶接された直径17mmのステンレススチール網円盤に、プレスにより加圧して圧着して電極とした。

[0085] リチウム極の調製は、Ar雰囲気中のグローブボックス内で行った。予め2016サイズのコイン型電池用缶の外蓋に直径17mmのステンレススチール網円盤をスポット溶接した後、厚さ0.5mmの金属リチウム薄板を直径15mmの円盤状に打ち抜いたものをステンレススチール網円盤に圧着し、電極(対極)とした。

[0086] このようにして製造した電極の対を用い、電解液としてはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンを容量比で1:1で混合した混合溶媒に1モル/リットルの割合で $\text{LiC}_4\text{H}_9\text{O}_4$ を加えたものを使用し、直径17mmのポリプロピレン製微細孔膜をセパレータを介して対向きさせ、Arグローブボックス中で、2016サイズのコイン型非水電解質系リチウム二次電池を組み立てた。

[0087] (c) 電池容量の測定

上記構成のリチウム二次電池について、充放電試験装置(東洋システム製「TOSC

AT))を用いて充放電試験を行った。充放電は定電流定電圧法により行った。ここで、「充電」は試験電池では放電反応であるが、この場合は炭素材へのリチウム挿入反応であるので、便宜上「充電」と記述する。逆に「放電」とは試験電池では充電反応であるが、炭素材からのリチウムの脱離反応であるため便宜上「放電」と記述することにする。ここで採用した定電流定電圧条件は、電池電圧が0Vになるまで一定の電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で充電を行い、その後、電圧を0Vに保持するように(定電圧に保持しながら)電流値を連続的に変化させて電流値が $20\mu\text{A}$ に達するまで充電を継続する。このとき、供給した電気量を電極の炭素材の重量で除した値を炭素材の単位重量当たりの充電容量(mAh/g)と定義した。充電終了後、30分間電池回路を開放し、その後放電を行った。放電は電池電圧が1.5Vに達するまで一定の電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で行い、このとき放電した電気量を電極の炭素材の重量で除した値を炭素材の単位重量当たりの放電容量(mAhg)と定義する。不可逆容量は、充電量－放電量として計算される。

[0088] 同一試料を用いて作製した試験電池についての $n=3$ の測定値を平均して充放電容量および不可逆容量を決定した。

[0089] (d)急速放電性試験

上記構成のリチウム二次電池について、(c)と同様の方法で炭素材に充電した後、電流密度充電終了後、30分間電池回路を開放し、その後放電を行った。放電は電池電圧が1.5Vに達するまで一定の電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ で行い、このとき放電した電気量を電極面積で除した値を急速放電容量(mAh/cm^2)と定義する。

[0090] (e)電極材料の保存特性試験

(c)の方法により負極材料製造直後(0日)の不可逆容量 I_0 および露点 -60°C 、温度 25°C の空気中で30日保管した電極の不可逆容量 I_{30} を測定し、以下の式により大気中劣化率を測定した：

[数4]

$$\left(\frac{I_{30} - I_0}{I_0} \right) \times 100$$

[0091] (f)繰り返し性能試験

上記実施例または比較例で得られた炭素材各90重量部、ポリフッ化ビニリデン(呉

羽化学工業製「KF # 1100」) 10重量部にNMPを加えてペースト状にし、銅箔上に均一に塗布した。乾燥した後、塗工電極を直径15mmの円板状に打ち抜くことにより負極電極を作製した。なお、電極中の炭素材料の量は約14mgに調整した。

[0092] コバルト酸リチウム(LiCoO_2) 94重量部、カーボンブラック3重量部、ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学工業製「KF # 1300」) 3重量部にNMPを加えてペースト状にし、アルミニウム箔上に均一に塗布した。乾燥した後、塗工電極を直径14mmの円板状に打ち抜く。なお、(c)で測定した負極活物質の充電容量の80%となるよう正極電極中のコバルト酸リチウムの量を調整した。コバルト酸リチウムの容量を150mAh/gとして計算した。

[0093] このようにして調製した電極の対を用い、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1で混合した混合溶媒に1モル/リットルの割合で LiPF_6 を加えたものを使用し、直径17mmのポリプロピレン製微細孔膜をセパレータを介して対向させ、Arグローブボックス中で、2016サイズのコイン型非水電解質系リチウム二次電池を組み立てた。

[0094] ここで採用した定電流定電圧条件は、電池電圧が4.2Vになるまで一定の電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ で充電を行い、その後、電圧を4.2Vに保持するように(定電圧に保持しながら)電流値を連続的に変化させて電流値が $50\mu\text{A}$ に達するまで充電を継続する。充電終了後、30分間電池回路を開放し、その後放電を行った。放電は電池電圧が2.75Vに達するまで一定の電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ で行った。この充放および放電を 25°C で25回繰り返したのち、 45°C まで電池を加温し、 45°C でさらに100回充放電を繰り返し100回後の放電容量を加温後最初の放電容量で除し、容量維持率(%)とした。

[0095] 上記(a)～(f)のようにして測定した実施例、比較例の炭素材の電気化学特性評価結果を、用いた炭素材の代表的物性のいくつかとともに下表2にまとめて記す。

[0096] [表1]

	樹脂組成 wt%			樹脂中 シリカ含量 %	酸素含有量 %	焼成温度 ℃	炭化収率 %	真球度	H/C	N含有率 wt%	炭素材中 シリカ含量 %
	St	DVB	AN								
実施例 1	41.8	13.2	45	1.6	15	1200	65	0.98	0.02	2.0	2.5
実施例 2	41.8	13.2	45	1.6	15	1300	61	0.99	< 0.01	1.8	2.9
実施例 3	41.8	13.2	45	1.6	10	1300	48	0.99	< 0.01	1.6	3.5
実施例 4	3.87	5.13	91	1.6	15	1300	45	0.99	< 0.01	3.8	2.3
実施例 5	20.3	8.7	70	1.6	15	1300	62	0.99	< 0.01	3.2	2.9
実施例 6	48.3	20.7	30	1.6	15	1350	61	0.98	< 0.01	1.6	2.9
実施例 7	60	40	0	1.6	15	1200	48	0.97	< 0.01	0.0	2.9
実施例 8	41.8	13.2	45	0	15	1300	58	0.99	< 0.01	1.8	0.0
実施例 9	41.8	13.2	45	0	15	1350	58	0.98	< 0.01	1.2	0.0
実施例 10	25	30	45	0	15	1350	58	0.98	< 0.01	3.8	0.0
比較例 1	41.8	13.2	45	1.6	0	1300	10	-	-	-	2.9
比較例 2	41.8	13.2	45	1.6	15	900	66	0.99	0.08	4.2	2.9
比較例 3	90	10	0	1.6	-	-	8	-	-	-	2.9
比較例 4	石油ピッチ			0	15	1200	-	0.68	0.02	0.0	0
比較例 5	石油ピッチ			0	2	1200	-	0.65	0.02	0.0	0
比較例 6	ニードルコークス			0	-	1200	-	0.71	0.01	0.0	0
比較例 7	フェノール樹脂			0	-	1200	40	0.97	0.03	1.7	0
比較例 8	フェノール樹脂			0	-	1000	43	0.96	0.06	2.1	0
比較例 9	41.8	13.2	45	0	16	1080	-	0.98	0.05	2.6	0

[0097] [表2]

		粒子径		比表面積	S m ² /g	S × D _{V50}	X線回折データ			発熱ピーク温度 Tp °C	電気化学特性								
							D _{V50} μm	D ₄ /D ₁	S		d ₀₀₂	Lc(002) nm	嵩比重	脱ソー容量 mAh/g	不可逆容量	効率 %	出力特性 mAh/cm ²	サイクル特性 %	大気劣化率 %
実施例 1	8	1.28	2.8	22.4	0.390	1.0	0.54	622	545	121	82	3.8	89	2					
実施例 2	9	1.25	1.4	12.6	0.385	1.1	0.55	637	469	100	82	3.5	90	1					
実施例 3	7	1.31	1.7	11.9	0.373	1.2	0.55	639	458	95	83	3.4	92	1					
実施例 4	9	1.26	1.0	9.0	0.384	1.1	0.54	637	471	105	82	3.6	90	0					
実施例 5	8	1.33	2.0	16.0	0.383	1.1	0.55	638	465	98	83	3.5	91	1					
実施例 6	10	1.23	3.2	32.0	0.375	1.3	0.56	645	434	75	85	3.3	93	2					
実施例 7	8	1.26	>30	>240	0.395	1.1	0.54	640	455	110	81	3.4	89	0					
実施例 8	12	1.26	3.2	38.4	0.380	1.1	0.53	637	470	99	83	3.5	90	6					
実施例 9	11	1.25	3.0	33.0	0.374	1.2	0.55	660	372	85	81	4.2	92	1					
実施例 10	17	1.23	3.6	61.2	0.378	1.1	0.55	664	357	81	82	4.1	93	0					
比較例 2	11	1.28	4.0	44.0	0.405	0.9	0.48	615	592	255	70	3.0	75	7					
比較例 4	9	4.42	6.0	54.0	0.380	1.1	0.48	640	430	80	84	2.3	91	10					
比較例 5	12	4.51	1.5	18.0	0.356	2.3	0.59	735	322	98	77	2.2	73	2					
比較例 6	7.8	4.63	2.5	19.5	0.349	2.5	0.62	760	233	50	82	2.1	<70	1					
比較例 7	14	1.45	>30	>420	0.386	0.9	0.51	650	415	132	76	3.0	<70	3					
比較例 8	14	1.45	>30	>420	0.395	0.9	0.47	649	415	132	76	4.0	<70	5					
比較例 9	12	1.28	>30	>420	0.401	0.9	0.5	623	540	165	77	3.2	84	8					

産業上の利用可能性

[0098] 上記表1および表2の結果を見れば明らかなように、本発明によれば小さく且つ均一な小粒径の球状炭素材からなり、急速出力特性、耐久性に優れ、且つ大放電容

量を有する非水電解質二次電池負極の構成に極めて好適な負極材料が与えられる

。

請求の範囲

- [1] 真球度0.8以上の球状の炭素材からなり、X線回折法により求められる(002)平均層面間隔 d_{002} が0.365〜0.400nm、c軸方向の結晶子径 $Lc_{(002)}$ が1.0〜3.0nm、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)が0.1以下、平均粒子径 Dv_{50} (μm)が1〜20 μm であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。
- [2] ビニル樹脂の炭素化物からなる請求項1に記載の負極材料。
- [3] 嵩比重が0.40以上0.60未満である請求項1または2に記載の負極材料。
- [4] 重量平均粒子径 D_4 と長さ平均粒子径 D_1 との比 D_4/D_1 が3.0以下である請求項1〜3のいずれかに記載の負極材料。
- [5] 比表面積 $S(m^2/g)$ と平均粒子径 Dv_{50} (μm)の積が3〜40である請求項1〜4のいずれかに記載の負極材料。
- [6] 空気雰囲気中での示差熱分析の発熱ピーク温度が600℃以上である請求項1〜5のいずれかに記載の負極材料。
- [7] 球状炭素材表面が0.1〜10重量%の珪素化合物で被覆されている請求項1〜6のいずれかに記載の負極材料。
- [8] 窒素元素を0.5〜5重量%含有する請求項1〜7のいずれかに記載の負極材料。
- [9] 懸濁重合により得られる球状ビニル樹脂を酸化性ガス雰囲気下150〜400℃の温度で酸化処理することにより得られる炭素前駆体を不活性ガス雰囲気中で炭素化することを特徴とする請求項1〜8のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造方法。
- [10] 請求項1〜8のいずれかの負極材料を活物質として含み、60g/m²以下の目付量の活物質層を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極。
- [11] 請求項10記載の負極を有することを特徴とする非水電解質二次電池。